

**ZINC ALKALINE BATTERY**

**Patent number:** JP5174826  
**Publication date:** 1993-07-13  
**Inventor:** TADA KINYA; KURIMURA MASAOKI; YANO MUTSUMI  
**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO; SANYO EXCEL KK  
**Classification:**  
**- international:** *H01M4/24; H01M4/62; H01M10/24; H01M4/24; H01M4/62; H01M10/24; (IPC1-7): H01M4/24; H01M4/62; H01M10/24*  
**- european:**  
**Application number:** JP19910343183 19911225  
**Priority number(s):** JP19910343183 19911225

**Report a data error here**

**Abstract of JP5174826**

**PURPOSE:**To remarkably improve the corrosion resistance of a zinc electrode to improve its reliability and battery characteristics even if it is reactivated. **CONSTITUTION:**In a zinc alkali battery which uses zinc as a negative electrode active material and an alkali solution as an electrolyte, monopolyoxyethylene fatty acid alkyl amide, which is expressed by the following chemical formula, is used as antiseptics for the negative electrode active material;  $RCON(CH_2CH_2O)_nH$ , where R is an alkyl group and n is a polymerization degree of polyoxyethylene.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174826

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62	C			
4/24	H	8520-4K		
10/24				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-343183	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(22)出願日	平成3年(1991)12月25日	(71)出願人	000177081 三洋エクセル株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
		(72)発明者	多田 欣也 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	栗村 正明 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋エクセル株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中島 司朗

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亜鉛アルカリ電池

(57)【要約】

【目的】 無汞化した場合であっても亜鉛負極の耐食性を向上させて、信頼性と電池特性とを飛躍的に向上させることができる亜鉛アルカリ電池の提供を目的とする。

【構成】 負極活物質として亜鉛を用い、電解液としてアルカリ水溶液を用いる亜鉛アルカリ電池において、上記負極活物質の防食剤として、下記化学式に示すモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドが用いられることを特徴とする。

$$RCON(CH_2CH_2O)_nH$$

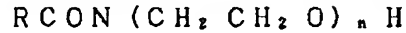
(但し、Rはアルキル基、nはポリオキシエチレンの重合度である)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質として亜鉛を用い、電解液としてアルカリ水溶液を用いる亜鉛アルカリ電池において、

\* 上記負極活物質の防食剤として、下記化1に示すモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドが用いられることを特徴とする亜鉛アルカリ電池。

\* 【化1】



(Rはアルキル基、nはポリオキシエチレンの重合度を示す)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、負極活物質として亜鉛、電解液としてアルカリ水溶液、正極活物質として二酸化マンガン、酸化銀、酸化水銀、水酸化ニッケル或いは酸素等を用いた亜鉛アルカリ電池に関する。

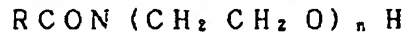
【0002】

【従来の技術】この種の電池においては、電解液の反応性が高いため、電解液と亜鉛とが反応して腐食する。これを防止すべく従来は、7～10重量%程度の水銀を亜鉛に添加して、反応を抑制していた。しかし、近年水銀の人体への影響を鑑みて、水銀含有量を低減化するという社会的ニーズが高まってきた。そこで、水銀を少量使用するだけで十分な耐食性を確保すべく、種々の耐食性亜鉛合金が開発、提案されている。例えば、亜鉛中にインジウム、鉛、ガリウム、アルミニウム、ビスマスなどを添加した耐食性亜鉛合金が既に実用化されている。

【0003】ところで、これらの耐食性亜鉛合金を用いた場合には、汞化率（負極亜鉛中の水銀の重量百分率）が0.15%程度であっても、純亜鉛の場合の汞化率7～10%に相当する耐食性が得られる。しかしながら、無汞化とした場合には上記耐食性亜鉛合金を用いた場合であっても耐食性は十分とは言えず、この結果防食剤を用いざるを得なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来、上記※



(Rはアルキル基、nはポリオキシエチレンの重合度を示す)

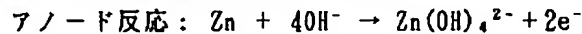
【0009】

【作用】本発明で用いる防食剤の作用は定かではないが、以下のように推察される。アルカリ電解液中におけ

★る亜鉛の腐食反応は下記化3及び化4で示される。

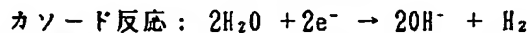
【0010】

【化3】



【0011】

★ ★ 【化4】



【0012】ところで、本発明の防食剤が電解液中に存在すると、本発明の防食剤は活物質表面に吸着されて被膜を形成する。このため、アノード反応の原因となる水酸イオンの亜鉛負極への接近が妨害されると共に、カソード反応に必要な水分子が亜鉛負極表面近傍に存在できなくなる。したがって、上記化3及び化4に示すアノード反応とカソード反応とが起り難くなるため、亜鉛の腐食が抑制されることになる。即ち、本発明の防食剤を

※防食剤としては、エチレングリコールやそのアルキルエーテルなどが提案されており、これらの防食剤を電解液中に少量添加して亜鉛負極の防食を図っていた。しかしながら、いずれの防食剤を用いた場合であっても顕著な防食効果は認められず、汞化率を低減させるための有効な手段になっていないのが現状である。

【0005】このため、電池の貯蔵中に亜鉛が電解液と反応して水素ガスが発生し、電池内圧が上昇する結果、電解液が漏出したり、電池が変形し、著しい場合には電池が破裂することがある等の問題を有していた。しかも、亜鉛が腐食すれば電池容量が低下するため、長期間貯蔵後に電池性能が著しく劣化する等の課題を有していた。

【0006】本発明は上記従来の課題を考慮して、無汞化とした場合であっても亜鉛負極の耐食性を向上させて、信頼性と電池特性とを飛躍的に向上させることができる亜鉛アルカリ電池の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、負極活物質として亜鉛を用い、電解液としてアルカリ水溶液を用いる亜鉛アルカリ電池において、上記負極活物質の防食剤として、下記化2に示すモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドが用いられることを特徴とする。

【0008】

【化2】

添加することにより、腐蝕反応に寄与する亜鉛表面が防食剤で被われるので、腐食が抑制できることになる。

【0013】

【実施例】

(予備実験)本発明及び従来例の亜鉛アルカリ電池に用いられる防食剤を用い、これら防食剤がアルカリ溶液中でどれほどの腐食抑制効果を有するかを調べたので、その結果を下記表1に示す。尚、本発明の防食剤は電解液

に対する溶解度が小さいため、アセトンなどの有機溶媒に所定量だけ溶解させ、この溶液に亜鉛粉を投入した後攪拌し、亜鉛表面に防食剤を塗布するという方法を用いた。

【0014】実験条件は、40重量%の水酸化カリウム水溶液（ZnOが飽和されている）5mlに、下記表1に示す防食剤を亜鉛活物質に対して0.01重量%塗布した亜鉛粉を10g投入し、しかる後60℃の温度下において15日間放置して発生した水素ガス量を測定する\*

\*という条件である。尚、比較として、ポリエチレングリコール（ $n=5$ ）、ポリオキシアルキルエーテル、或いはジポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドを亜鉛活物質に対して0.01重量%塗布したものや、防食剤を添加しないもの、及び防食剤を添加せず且つ汞化率を0.15%としたものについても併せて水素ガス発生量を測定した。

【0015】

【表1】

実験No	防 食 剤	水素ガス発生量 ( $\mu\text{l/g}$ )
1	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{H}$	100
2	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$	70
3	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	55
4	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$	60
5	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	60
6	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	100
7	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	60
8	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	60
9	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	60
10	$\text{C}_{35}\text{H}_{71}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	90
11	ジポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミド $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \end{cases}$	100
12	ポリエチレングリコール	250
13	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	250
14	無 添 加	600
15	汞化率0.15%	60

【0016】上記表1から明らかなように、防食剤としてモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミド（実験No. 1～10）を用いると、水素ガス発生量が55～100 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ であるのに対して、防食剤を添加しないものでは（実験No. 15）では水素ガス発生量が600 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ であることが認められる。特に、アルキル基の炭素数が1～30で、ポリオキシエチレンの重合度（ $n$ ）が2～15のもの（実験No. 2～5、7～9）では水素ガス発生量が55～70 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ であり、その他の防食剤（実験No. 11のジポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミド（水素ガス発生量：100 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ ）、実験No. 12のポリエチレングリコール（水素ガス発生量：250 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ ）、実験No. 13のポリオキシエチレンアルキルエーテル（水素ガス発生量：250 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ ）よりもガス発生量が極めて少なく、汞化率0.15%のもの（実験N

o. 15、水素ガス発生量：60 $\mu\text{l/g} \cdot \text{日}$ ）と同等であることが認められる。したがって、アルキル基の炭素数は1～30であることが望ましく、またポリオキシエチレンの重合度（ $n$ ）は2～15であることが望ましい。

【0017】（実施例）次に、上記予備実験で得られた結果に基づいて代表的な防食剤を選び、これを図1に示すLR6形電池に適用した。

【実施例】図1において1は正極缶であり、この正極缶1内には二酸化マンガンを主体とする正極合剤5と、セバレータ6と、亜鉛負極7とが配設されている。また、上記正極缶1の開口部には封口ガasket 3を介して負極端子板2が取り付けられており、この負極端子板2は集電棒4を介して上記亜鉛負極7と電気的に接続されている。

【0018】ここで、上記亜鉛負極7は、20～200

メッシュの無汞化亜鉛合金粉を40重量%の水酸化カリウム水溶液(ZnOが飽和されている)中において、ポリアクリル酸でゲル化することにより作製した。また、防食剤としては下記化5で表されるモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドを用い、この塩を亜鉛重量に対して0.01重量%相当だけ添加している。

【0019】

【化5】



【0020】このようにして作製した電池を、以下 (A) 電池と称する。

【比較例1】防食剤としてジポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドを用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下 (X<sub>1</sub>) 電池と称する。

【比較例2】防食剤としてポリエチレングリコールを用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。

【0021】このようにして作製した電池を、以下 (X<sub>2</sub>) 電池と称する。

【比較例3】防食剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いる他は、上記実施例と同様にして電池を\*

\*作製した。このようにして作製した電池を、以下 (X<sub>3</sub>) 電池と称する。

【比較例4】防食剤を添加しない他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。

【0022】このようにして作製した電池を、以下 (X<sub>4</sub>) 電池と称する。

【比較例5】防食剤を添加せず、且つ汞化率を0.15%とする他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下 (X<sub>5</sub>) 電池と称する。

【実験1】本発明の(A)電池及び比較例の(X<sub>1</sub>)電池～(X<sub>5</sub>)電池を60℃で30日間貯蔵した後に、放電性能(サンプル数:n=5)と、電池内ガス量(サンプル数:n=20)と、漏液個数(サンプル数:n=30であって目視判定)とを調べたので、その結果を下記表2に示す。尚、放電性能は、20℃の雰囲気下において、電池電圧が0.9V(抵抗:3.9Ω)に低下するまでの放電持続時間である。

【0023】

【表2】

電池の種類	防食剤	放電持続時間(hr)	電池内ガス量(cc)	漏液個数
(A) 電池	$C_5H_{11}CON(CH_2CH_2O)_5H$	5.20	1.20	0
(X <sub>1</sub> ) 電池	ジポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミド $C_5H_{11}CON \begin{cases} (CH_2CH_2O)_5H \\ (CH_2CH_2O)_5H \end{cases}$	5.00	2.50	0
(X <sub>2</sub> ) 電池	ポリエチレングリコール	4.10	6.00	25
(X <sub>3</sub> ) 電池	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	4.00	6.00	20
(X <sub>4</sub> ) 電池	無 添 加	1.50	9.50	30
(X <sub>5</sub> ) 電池	汞化率: 0.15%	5.20	1.20	0

【0024】上記表2より、防食剤としてモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドを用いた本発明の (A) 電池では、放電持続時間が5.20時間、電池内ガス量が1.20cc、漏液個数が0個であって、汞化率0.15%の(X<sub>5</sub>)電池(放電持続時間: 5.20時間、電池内ガス量: 1.20、漏液個数: 0個)と同等の電池性能を有していることが認められる。これに対して、防食剤としてジポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミド、ポリエチレングリコール、或いはポリオキシエチレンアルキルエーテルをそれぞれ用いた比較例の(X<sub>1</sub>)電池～(X<sub>3</sub>)電池、及び防食剤を添加しない(X<sub>4</sub>)電池では、本発明の(A)電池より放電持続時

間がより短く、且つ電池内ガス量が多くなっていることが認められる。また、(X<sub>1</sub>)電池を除き、漏液個数も極めて多くなっていることが認められる。

【実験2】防食剤として、下記化6に示すモノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドを用い、添加量と60℃で30日間保存した後の電池内ガス量との関係調べたので、その結果を図2に示す。

【0025】

【化6】



【0026】図2から明らかなように、防食剤の添加量が10ppm以上で顕著にガス量が減少し、100pp

m以上では略一定の値となっていることが認められる。  
したがって、本発明の防食剤の濃度は10ppm~100ppm程度であることが望ましい。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、無汞化による低公害化を図りつつ、亜鉛負極の耐食性を向上させることができるという効果を奏する。この結果、亜鉛アルカリ電池の信頼性と電池特性とを飛躍的に向上させることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

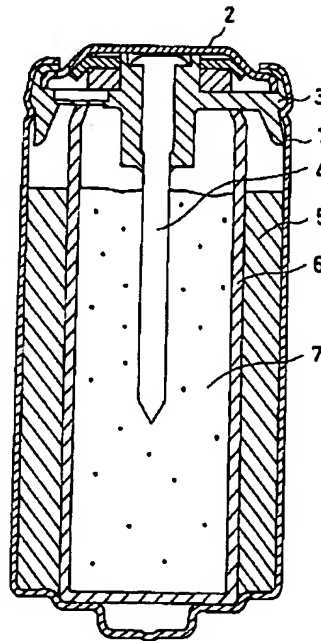
【図1】本発明の一例に係るLR6型電池の断面図である。

【図2】モノポリオキシエチレン脂肪酸アルキルアミドの添加量と電池内ガス量との関係を示すグラフである。

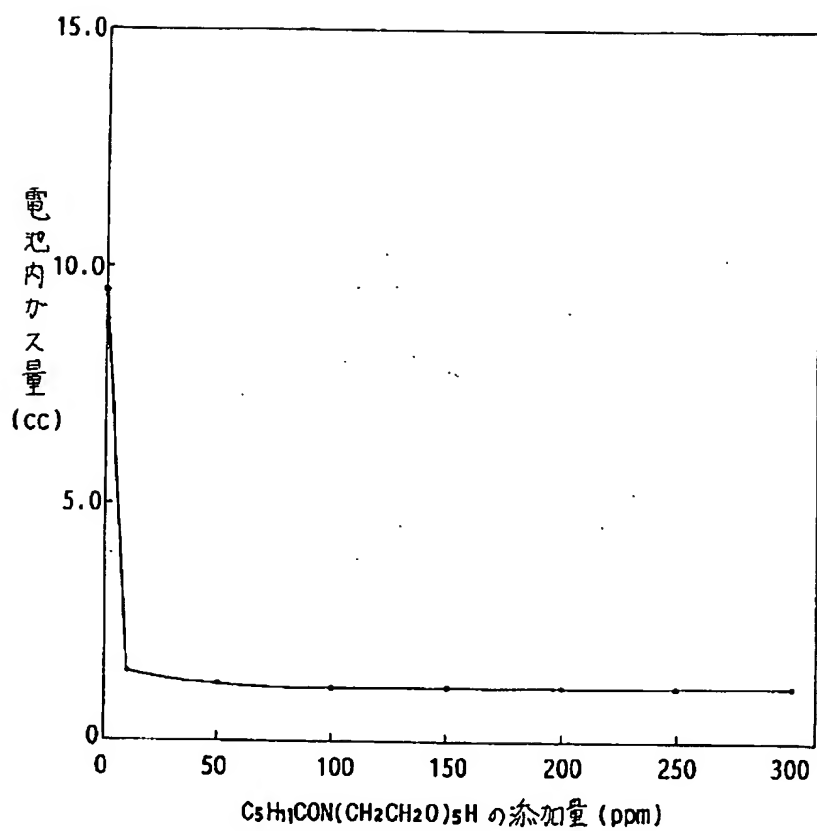
【符号の説明】

- 5 正極合剤
- 6 セパレータ
- 7 亜鉛負極

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 睦  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株  
式会社内